

Destí d'un contaminant en el medi ambient

Xavier Domènech

Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, xavierdomenech@uab.es

En aquest article es presenta un model senzill d'aplicació que estima el destí d'un contaminant en el medi ambient. Aquest model utilitza el concepte de fugacitat i s'aplica especialment a compostos orgànics. Com a exemple, en el present article s'aplica el model a l'avaluació de la distribució de l'hexaclorobenzè en el medi ambient.

We apply a simple model to evaluate the environmental fate of a contaminant. This model uses the concept of fugacity and can be applied particularly to organic compounds. The model is used to estimate the distribution of hexachlorobenzene in the environment.

L'elevat grau de desenvolupament que està adquirint la nostra societat, a causa del constant increment en la demanda de béns de consum i de les exigències d'avenç tecnològic, porta com a conseqüència un augment de la despesa d'energia i recursos primaris i de les etapes de transformació industrial. Val a dir que, indefectiblement, en cada una d'aquestes etapes es produeixen residus, bona part dels quals, i de manera accidental o no, es dispersa pel medi donant a lloc a episodis de contaminació.

Si ens atenem a les dades estadístiques de què es disposen, al llarg del segle XX s'han sintetitzat al voltant de 10 milions de compostos químics, essent en el darrer quart de segle l'esclat d'aquesta producció (vegeu fig. 1). La EINECS (European Inventory of Existing Chemicals Substances) té catalogades unes cent mil substàncies químiques, la majoria compostos orgànics, de les quals se'n produeixen trenta mil a gran escala. Val a dir que, en l'actualitat, el ritme de síntesi de compostos nous està xifrat entre mil i dues mil substàncies l'any.

Una vegada entra en el medi a causa d'un abocament o d'una fuga, el contaminant es dispersa, i s'incorpora en els diferents compartiments ambientals (atmosfera, hidrosfera,

sediments, biota i sòl). A més, depenent de les característiques fisicoquímiques del contaminant (pressió de vapor, solubilitat, capacitat d'adsorció, reactivitat...), aquest es repartirà entre les diferents fases que constitueixen cada compartiment (aerosol atmosfèric, partícules en suspensió, aire edàfic, dissolució del sòl, etc.).

Tot això dibuixa un quadre complex, que pot descoratjar a qui s'enfronti a la tasca d'intentar predir el destí d'un contaminant en el medi ambient. No obstant això, és possible la utilització raonada de paràmetres fisicoquímics bàsics mitjançant l'aplicació d'un model senzill, el qual es presenta a continuació.

Distribució d'un contaminant entre les fases a l'equilibri

Per tal de predir la distribució del contaminant en les diferents fases un cop assolit l'equilibri, s'ha de fer ús de la termodinàmica i definir el sistema en consideració. En el cas present, el sistema serà una porció del medi ambient constituïda per diferents compartiments ambientals (atmosfera, riu, llac, sòl...), els quals poden estar o no estan en contacte i poden contenir en el seu si diferents fases; per exemple, l'atmosfera pot contenir, a més d'aire, partícules sòlides en suspensió i gotes de líquid.

Com a primera aproximació, hom suposa que el contaminant que s'afegeix al sistema és molt estable i no pateix cap transformació química significativa. En conseqüència, un cop dins del sistema, el contaminant es dispersa i s'associa a les diferents fases existents.

Arribat a aquest punt i per tal de simplificar els càlculs en un sistema tan complex, s'introdueix la *fugacitat* (f). Aquest paràmetre, que fa gairebé un segle que fou introduït per Lewis (1901), té les unitats de pressió i es defineix com

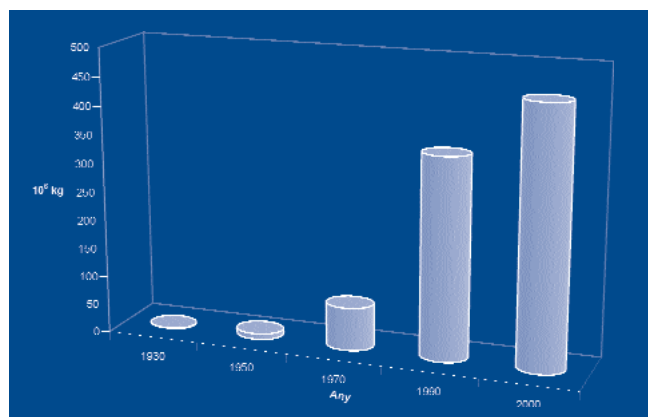


FIGURA 1. Producció anual de compostos orgànics en tot el món.

la tendència d'una substància a escapar-se d'una fase. De manera anàloga a com s'utilitza el potencial químic, la fugacitat d'un compost que està present en diferents fases en equilibri és el mateix. El principi d'aplicació del criteri d'equilibri és idèntic, tan sols cal redefinir l'estat estàndard.

Quan el compost està present en la fase a concentracions baixes, situació típica en el medi natural, es troba una proporcionalitat entre la fugacitat i la concentració:

$$c = Zf$$

La constant de proporcionalitat Z s'anomena *capacitat de la fugacitat*, i les seves unitats són de $\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$. Quan s'estableix l'equilibri entre dues fases 1 i 2, aleshores es compleix:

$$f_1 = f_2$$

$$\frac{c_1}{Z_1} = \frac{c_2}{Z_2}$$

Si reordenem la darrera igualtat, s'obté:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{Z_1}{Z_2} = K_{12}$$

En aquesta igualtat, s'ha introduït $K_{1,2}$, la constant de repartiment del compost entre les dues fases. Segons això, en referència al sistema ambiental, un contaminant s'acumula en aquelles fases en valors més alts de Z .

El valor de Z depèn del compost que es consideri i del medi on es trobi. Per exemple, per a una substància en fase gas (contaminant en l'aire), i si considerem un comportament de gas ideal, es té:

$$Z_g = \frac{c}{f} = \frac{n}{VP} = \frac{n}{RT}$$

Si el compost es troba en fase líquida (dissolució aquosa d'un llac, riu, etc.), la capacitat de la fugacitat (Z_{aq}) es relaciona amb la constant de Henry (H) de la manera següent:

$$c_{ac} = \frac{f}{H} = fZ_{aq}$$

En conseqüència, es té que $Z_{aq} = 1/H$ i el seu valor depèn de la naturalesa del compost, de la temperatura i del medi on es troba.

En el cas que el compost es trobi adsorbit en una fase sòlida, Z dependrà de la constant de repartiment entre les dues

TAULA 1. Volum i capacitat de la fugacitat de les diferents fases o compartiments del sistema ambiental considerat.

Fase	V_i/m^3	$Z_i/\text{Pa}^{-1}\text{m}^{-3}\text{mol}$
atmosfera	10^{10}	$4,04 \times 10^{-4}$
aigua	7×10^6	$7,6 \times 10^{-3}$
sediment	$2,1 \times 10^4$	96
sòl	9×10^3	48
part. suspensió	35	96
biota	3,5	120

fases en contacte. Si es tracta de partícules en suspensió en un medi aquós, es tindrà:

$$c_s = K_d c_{ac}$$

$$fZ_s = K_d fZ_{ac} = K_d f \frac{1}{H}$$

on K_d és la *constant de distribució* (constant de repartiment fase sòlida-fase aquosa). Per tant, $Z_s = K_d/RT$.

També es pot definir una Z per organismes vius (biota). Si considerem, per exemple, l'equilibri organisme viu-medi aquós, s'arriba a una expressió de Z semblant a l'anterior:

$Z_B = K_B/RT$, on K_B correspon a la constant de repartiment biota-medi aquós o *factor de bioconcentració*.

Exemple d'estimació del repartiment d'un contaminant en un sistema ambiental

Considerem un sistema com el que es mostra en la fig. 2, que representa un ambient lacustre. El sistema té una superfície de 1 km^2 i una alçada de 10 km , essent la major part atmosfera (un 99,9 % del volum) i la resta constituït per aigua del llac amb partícules en suspensió i peixos en el seu si. A banda d'això, en el sistema hi ha sòl i sediments.

Es considera que en aquest sistema es produeix un abocament accidental de 1 tona d'hexaclorobenzè (HCB), compost utilitzat extensament com a fungicida en conreus de cereals, i que és poc soluble en aigua, poc volàtil, bastant inert químicament i molt hidrofòbic. Aquesta darrera propietat fa preveure que l'HCB s'associarà a la part orgànica del sòl, sediment i

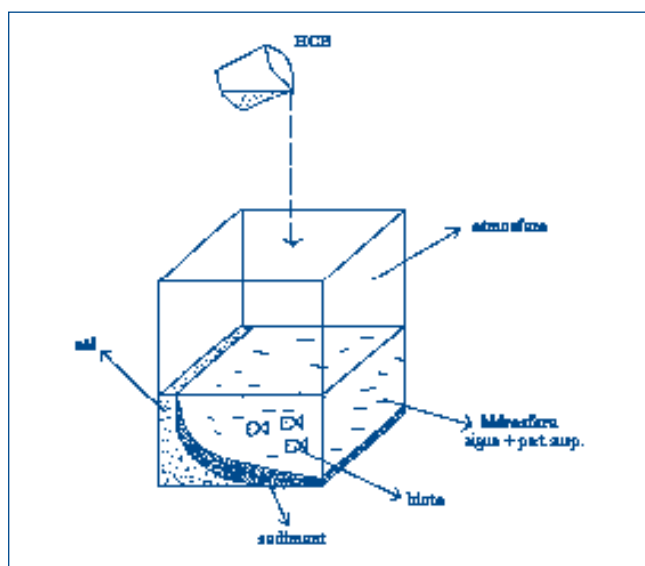


FIGURA 2. Sistema ambiental amb els diferents compartiments considerats.

organismes vius. Els paràmetres rellevants, necessaris per efectuar els càlculs pertinents són: H ($131,4 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$), K_d (sòl-aigua) (632), K_d (sediment-aigua) (1264) i K_b (1580).

Per tal de realitzar l'estimació, cal conèixer els volums de cada fase del sistema (V_i) i els valors de Z de l'HCB, també per cada fase (vegeu taula 1). Amb aquestes dades, coneixent la massa total de HCB dins del sistema (M_t) i suposant que s'ha assolit l'equilibri (igual fugacitat en totes les fases), hom pot deduir la fugacitat a partir de la igualtat:

$$f = \frac{M_t}{\sum_i Z_i V_i}$$

Una vegada es coneix la fugacitat, es pot determinar la massa de contaminant en cada fase ($m_i = fZ_iV_i$), així com la seva concentració ($c_i = m_i/V_i$).

La fugacitat obtinguda fent ús de les dades de la taula 1 resulta ser de $5,4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$. A partir d'aquest valor, s'ha deduït la massa i la concentració de contaminant en les diferents fases del sistema ambiental considerat. Aquests valors es mostren representats en la fig. 3.

Com es pot observar, la major part del HCB es troba a l'atmosfera (més d'un 60 %, vegeu la fig. 3a), cosa que no és sorprenent si es té en compte que aquest és el compartiment del sistema més voluminós. Tanmateix, cal fer notar que en el sediment es troba un 30 % del contaminant, tot i que el seu volum és uns sis ordres de magnitud inferior al de l'atmosfera.

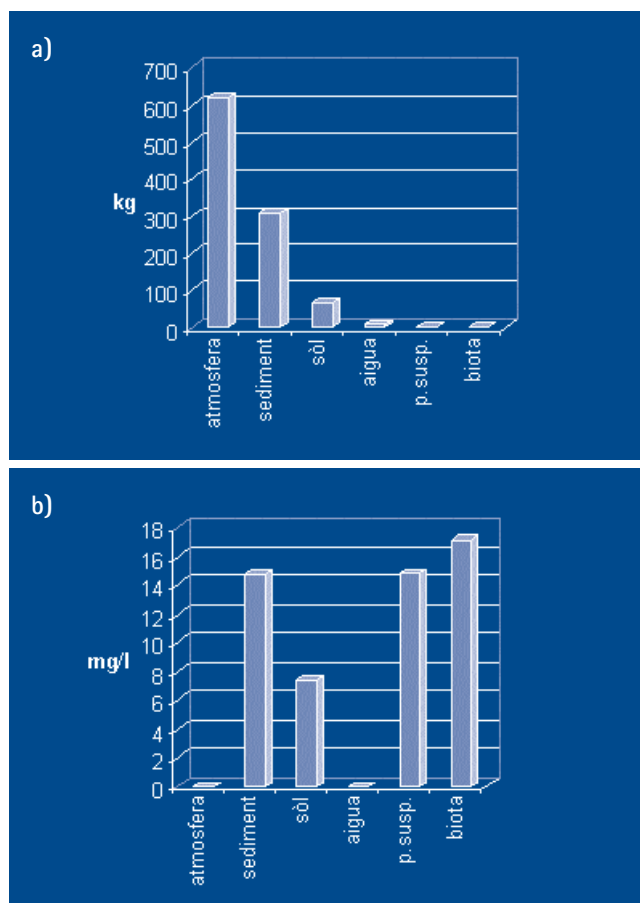


FIGURA 3. Distribució de l'HCB entre els compartiments del sistema ambiental a l'equilibri: a) en massa b) en concentració.

Això darrer fa pensar que, en termes de concentració, el repartiment del contaminant és diferent. En efecte, tal com es mostra en la figura 3b, el HCB es concentra en les fases sòlides que són aquelles que posseeixen un cert grau de contingut orgànic. Cal tenir en compte que els valors de les constants de repartiment s'han obtingut en considerar que la fracció de matèria orgànica del sòl era d'un 2%, la dels sediments i partícules en suspensió d'un 4% i que la fracció de lípid dels organismes vius era igual a un 5%.

Transport i degradació del contaminant.

Sistema en estat estacionari

La descripció del destí final del contaminant en el sistema ambiental no és del tot completa, atès que no té en compte dos processos importants que s'escauen en el medi: el transport de contaminant i els processos químics i biològics de degradació.

En el present apartat es considera l'existència d'entrades i sortides de contaminant en el sistema, a causa de l'establiment de fenòmens de transport i reaccions químiques de degradació. Com a condició, es considera que el sistema assoleix un estat estacionari, és a dir, una vegada en aquest estat la suma de fluxos d'entrada s'igual a la de sortida. Normalment, un contaminant orgànic s'elimina del sistema per un o més dels següents processos: hidròlisi, fotòlisi, oxidació i biodegradació. Per terme general, la cinètica de degradació per mitjà d'aquests processos segueix una cinètica de primer o pseudoprimer ordre. Per tant, es compleix que

$$v_i = V_i c_i \sum_j k_j = V_i c_i k_i = V_i f \sum_j D_{R,i} k_j$$

on V_i és el volum del compartiment, c_i és la concentració de contaminant i k_j és la suma de les constants de velocitat de tots els processos j que s'esdevenen en el compartiment i .

Per simplificar la nomenclatura, s'introdueix el *coeficient de reacció*, $D_{R,i}$ que s'identifica amb el producte $V_i \sum_j k_j$ i té unitats de $\text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$. Aleshores, la velocitat d'eliminació de contaminant per reacció en un compartiment determinat és $f D_{R,i}$, i en tot el sistema és $f \sum_i D_{R,i}$.

Una altra via d'eliminació del contaminant del sistema és per transport. Si considerem només l'advecció com a mecanisme de transport, també es pot definir un coeficient d'advecció, $D_{A,i}$ que és igual a $G_i Z_i$. El paràmetre G_i és la velocitat d'advecció (unitats de m^3s^{-1}), el qual es pot determinar a partir del quocient V_i/t_i , essent t_i el temps de residència per advecció del contaminant. En conseqüència, la pèrdua de contaminant per advecció en tot el sistema és $f \sum_i D_{A,i}$ i en un compartiment concret, $f D_{A,i}$.

Quan el sistema assoleix l'estat estacionari, es compleix que la velocitat d'entrada de contaminant al sistema (E , mols^{-1}) és igual a la velocitat de sortida (eliminació per reacció i per advecció). Aleshores es té la següent igualtat:

$$E = f \sum_i D_{R,i} + f \sum_i D_{A,i}$$

A partir d'aquesta expressió, es determina la fugacitat, coneixent la velocitat d'entrada de contaminant al sistema i els respectius coeficients de reacció i d'advecció del contaminant en els corresponents compartiments.

A partir de la fugacitat, hom pot avaluar la massa i la concentració de contaminant en els diferents compartiments

del sistema ambiental. També, es pot determinar el temps de residència del contaminant en el sistema, a partir del quocient M/E , essent M la suma de les masses de contaminant en cada compartiment.

Aplicació del model a la determinació del destí d'un contaminant en el medi ambient

Considerem el mateix sistema ambiental que en l'aplicació anterior i el mateix contaminant, l'HCB, però en aquest cas hom suposarà que és introduït al sistema amb una velocitat constant d'entrada (10 ts^{-1}), i no a través d'un abocament puntual. Per tal d'aplicar el model, cal conèixer les dades de reactivitat de l'HCB; hom estima que aquest contaminant pateix una certa degradació per fotòlisi i oxidació en l'atmosfera, per biodegradació i fotòlisi en el medi aquós i per biodegradació en el sòl i en el sediment.

En la taula 2 es recullen les constants cinètiques de primer ordre en cada un dels compartiments del sistema. Amb aquestes dades, juntament amb els corresponents valors de la capacitat de la fugacitat, es determina el coeficient de reacció per a cada compartiment ($D_{R,i}$).

TAULA 2 Constants globals de velocitat (en h^{-1}) de l'HCB en els diferents compartiments

contaminant	atmosfera	aigua	sòl	sediment	Part. susp.	biota
Hexaclorobenzè	$4,1 \times 10^{-4}$	$1,26 \times 10^{-5}$	$1,26 \times 10^{-5}$	$1,26 \times 10^{-5}$	$1,26 \times 10^{-5}$	$1,26 \times 10^{-5}$

Per altra banda, hi ha una eliminació del contaminant per advecció, la qual només afecta a l'atmosfera, a l'aigua i al sediment. Per a aquests compartiments, s'han escollit uns temps de residència de 100 h, 1000 h i 50.000 h per a l'atmosfera, l'aigua i el sediment, respectivament. Aquests valors serveixen per estimar la velocitat d'advecció i, al seu torn, el coeficient d'advecció ($D_{A,i}$) per a cada compartiment.

A partir del flux d'entrada de contaminant i dels coeficients globals de reacció i d'advecció del sistema, hom determina la fugacitat fent ús de la darrera expressió de l'apartat anterior ($8,3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$). Amb aquesta dada, hom pot estimar les masses acumulades en els diferents compartiments, així com els fluxos de sortida de contaminant per reacció i per advecció. Els valors obtinguts es mostren en la fig. 4.

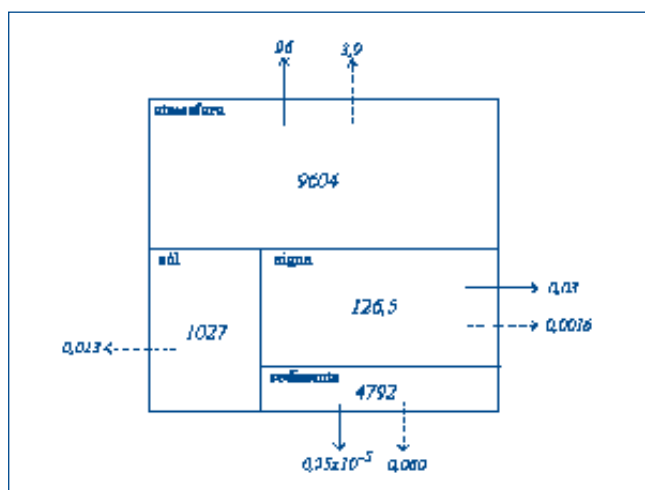


FIGURA 4. Destí de l'HCB en el sistema ambiental a l'estat estacionari. Les xifres en cada compartiment, vénen donades en kg i els fluxos de sortida per advecció (fletxes contínues) i per reacció (fletxes discontinúes), en kg h⁻¹.

Com pot observar-se, la major quantitat acumulada de HCB té lloc a l'atmosfera, per bé que en el sòl i en el sediment la presència de contaminant és significativa. Això confirma els resultats obtinguts anteriorment en aplicar la metodologia considerant només el repartiment entre fases a l'equilibri.

Semblantment a l'aplicació anterior de la metodologia, també es troba que l'HCB es concentra en les fases sòlides del sistema: sediment, sòl, partícules en suspensió i biota, mentre que en les fases fluides la concentració és molt baixa. Així, per exemple, la concentració de HCB en l'aigua és de 0,018 mg/l, mentre que en la biota és de 286 mg/l, cosa que dona compte de la hidrofobicitat de l'HCB. En la fig. 5 s'hi representa la concentració de HCB en els diferents compartiments del sistema en l'estat estacionari.

Un altre fet que cal destacar és la importància de l'eliminació del contaminant del sistema per advecció, l'estabilitat química del qual, reflectida pels baixos valors de les constants cinètiques (vegeu taula 2), fa que el transport sigui la via principal d'eliminació de l'HCB en l'atmosfera i en l'aigua. En definitiva, la massa total acumulada de HCB en el sistema un cop assolit l'estat estacionari és 15,6 tones i el seu temps de residència en el sistema és de 6,5 dies.

El model d'avaluació del destí d'un contaminant en un sistema ambiental encara es pot millorar introduint la possibilitat que, tot i assolir un estat estacionari, es produeixi transferència de contaminant d'una fase a una altra. En aquest cas, la fugacitat no és la mateixa en les diferents fases, i és precisament la diferència de fugacitats entre les

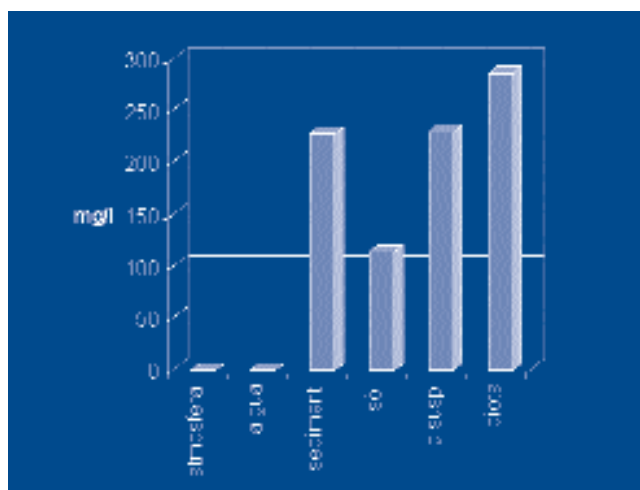


FIGURA 5. Concentració de l'HCB en els diferents compartiments del sistema ambiental un cop assolit l'estat de transició.

fases la que impulsa a l'establiment de la transferència de contaminant d'un compartiment a un altre.

Finalment, una modelització encara més avançada té en compte una situació de no-equilibri i en estat no estacionari, cosa que requereix introduir la variable temps en les equacions de balanç. Tanmateix, aquestes consideracions estan fora de l'abast d'aquest article.

Bibliografia

- CONNELL, D. W., *Basic Concepts of Environmental Chemistry*, Lewis Pub., Nova York, 1997.
- DOMÈNECH, X., *Química de la Contaminación*, Miraguano, Madrid, 1999.
- MACKAY, D., PATERSON, S i SHIU, W. Y., *Chemosphere*, 24 (1992), 695.
- VALSARAJ, K. T., *Elements of Environmental Engineering*, Lewis Pub., Nova York, 1995.

Autor

Xavier Domènech, doctor en química (1981), és en l'actualitat professor titular del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona. La seva recerca se centra en química ambiental i, més concretament, en fotocàlisi, camp que va iniciar a l'Escola Central de Lió. És autor de diversos llibres sobre química ambiental.